

POLYMERIZATION OF OLEFIN

Patent number: JP58138708
Publication date: 1983-08-17
Inventor: KIOKA MAMORU; KASHIWA NORIO
Applicant: MITSUI PETROCHEMICAL IND
Classification:
- **International:** C08F4/02; C08F4/64; C08F10/00; C08F4/00;
C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/02; C08F4/64; C08F10/00
- **European:**
Application number: JP19820019683 19820212
Priority number(s): JP19820019683 19820212

Report a data error here

Abstract of JP58138708

PURPOSE:To prepare a highly stereoregular polymer, in high yield, without lowering the stereoregularity even in the preparation of a polymer having high melt index, by using a Ti catalyst component composed of Mg, Ti, halogen and a specific electron donor. **CONSTITUTION:**Olefins are (co)polymerized in the presence of a catalyst consisting of (A) a Ti catalyst component obtained by reacting (i) an Mg compound free from reducing power (preferably MgCl₂), (ii) a Ti compound (preferably TiCl₄) and (iii) an electron donor which is an ester of an unsaturated carboxylic acid selected from (substituted) maleic acid and (substituted) fumaric acid and a straight-chain aliphatic alcohol or an ester of a 2-5C straight-chain dicarboxylic acid (preferably dibutyl maleate, etc.), and containing Ti, Mg, halogen and the component (iii) as essential components, (B) an organo-Al compound and (C) an organo-Si compound containing Si-O-C bond or Si-N-C bond. **EFFECT:**The amount of the catalyst residue can be reduced.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—138708

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 10/00
4/02
4/64

識別記号
1 0 6

庁内整理番号
7823—4 J
7445—4 J
7445—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983) 8 月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ オレフィンの重合方法

① 特 願 昭57—19683

② 出 願 昭57(1982) 2 月12日

⑦ 発 明 者 木岡護

大竹市御園一丁目 3 番 6 号

⑧ 発 明 者 柏典夫

岩国市海土路町二丁目55番18号

⑨ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号

⑩ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

オレフィンの重合方法

2. 特許請求の範囲

- (1) (A) 少なくとも(a)実質的に還元能を有しないマグネシウム化合物、(b)チタン化合物及び(c)電子供与体の三成分の相互反応によつて得られるチタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与体を必須成分とするチタン触媒成分であつて、該電子供与体が、マレイン酸、フマル酸、置換マレイン酸及び置換フマル酸よりなる群から選ばれる不飽和カルボン酸と直鎖脂肪族アルコールとのエステル又は炭素数2ないし5の飽和直鎖ジカルボン酸のエステルであるチタン触媒成分、

(B) 有機アルミニウム化合物触媒成分、及び

(C) Si—O—O 結合もしくは Si—N—O 結合を有する有機ケイ素化合物触媒成分、とから形成される触媒の存在下に、オレフィ

ンを重合もしくは共重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、オレフィンの重合(以下、オレフィンの共重合をも包含して用いることがある)によつて、オレフィン重合体(以下、オレフィン共重合体を包含して用いることがある)を製造する方法に関する。とくには、炭素数3以上の α -オレフィンの重合に適用した場合、高立体規則性重合体を高収量で得ることのできるオレフィン重合体の製造方法に関する。さらには、炭素数3以上の α -オレフィンの重合において、重合に際して水素等の分子量調節剤を用いて重合体のメルトインデックスを変えても、重合体の立体規則性の低下が少ないオレフィンの重合が可能なる方法に関する。

マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする固体触媒成分の製

造方法についてはすでに多くの提案があり、該固体触媒成分を炭素数3以上の α -オレフィンの重合に利用するとき、高立体規則性重合体を高い触媒活性で得ることが可能であることも知られている。しかしながらその多くは、さらに活性や重合体の立体規則性などにおいて一層の改良が望まれている。

例えば重合後の後処理操作を施さずに高品質のオレフィン重合体を得るためには、立体規則性重合体の生成比率が非常に高く、しかも遷移金属当たりの重合体収率が十分に大きくなくてはならない。従来諸提案の技術は、目的とする重合体の種類によつては、上記観点において可成の水準にあると言えるものもあるが、成形機の発錆に係わる重合体中の残存ハロゲン含有量の点から見れば、十分な性能を有していると言えるものは数少ない。しかもその多くは、メルドインデックスの大きい重合体を製造するときには、収率や立体規則性などの少なからざる低下をひき起こすという欠点を有している。

(D) Si-O-O結合もしくはSi-N-O結合を有する有機ケイ素化合物触媒成分
とから形成される触媒の存在下に、オレフィンを重合もしくは共重合することを特徴とするオレフィンの重合方法が提供される。

本発明で用いるチタン触媒成分(A)は、マグネシウム、チタン、ハロゲン及び後記する特定の電子供与体を必須成分とする高活性触媒成分である。このチタン触媒成分(A)は、市販のハロゲン化マグネシウムに比し、結晶性の低いハロゲン化マグネシウムを含み、その比表面積は、通常は約 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好適には約60ないし約 $800\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは約100ないし約 $400\text{m}^2/\text{g}$ 程度のものがよく、室温におけるヘキサン洗浄によつて実質的にその組成が変わることがない。該チタン触媒成分(A)において、ハロゲン/チタン(原子比)が約5ないし約200、とくには約5ないし約100、後記電子供与体/チタン(モル比)が約0.1ないし約10、とくに約0.2ないし約6、マグネシウム/チタン(原子比)が約

本発明の目的とするところは、触媒活性の持続性が優れ、単位触媒当りの重合活性や立体規則性重合能の一層優れたオレフィンの重合方法を提供するにある。本発明の他の目的は高メルトインデックスの重合体の製造においても立体規則性指数の低下傾向の少ない重合方法を提供するにある。本発明の他の目的ならびに効果は以下の記載により一層明らかとなろう。

本発明によれば、

- (A) 少なくとも(a)実質的に還元能を有しないマグネシウム化合物、(b)チタン化合物及び(c)電子供与体の三成分の相互反応によつて得られるチタン、マグネシウム、ハロゲン及び電子供与体を必須成分とするチタン触媒成分であつて、該電子供与体が、マレイン酸、フマル酸、置換マレイン酸及び置換フマル酸よりなる群から選ばれる不飽和カルボン酸と直鎖脂肪族アルコールとのエステル又は炭素数2ないし5の飽和直鎖ジカルボン酸のエステルであるチタン触媒成分、
(B) 有機アルミニウム化合物触媒成分、及び

2ないし約100、とくには約4ないし約50程度のものが好ましい。該成分(A)はまた、他の電子供与体、金属、元素、官能基などを含んでいてもよい。

このようなチタン触媒成分(A)は、例えばマグネシウム化合物(もしくはマグネシウム金属)、電子供与体及びチタン化合物の相互接触によつて得られるが、場合によつては、他の反応試剤、例えばケイ素、リン、アルミニウムなどの化合物を使用することができる。

かかるチタン触媒成分(A)を製造する方法としては、例えば、特開昭50-108385号、同50-126590号、同51-20297号、同51-28189号、同51-64586号、同51-92885号、同51-136625号、同52-87489号、同52-100596号、同52-147688号、同52-104593号、同53-2580号、同53-40093号、同53-43094号、同55-135102号、同55-135103号、同56-811号、同56-11908号、同56-18606号などに開示された

方法に準じて製造することができる。

これらチタン触媒成分(A)の製造方法の數例について、以下に簡単に述べる。

- (1) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体の錯化合物を、電子供与体、粉碎助剤等の存在下又は不存在下、粉碎し又は粉碎することなく、電子供与体及び／又は有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、又は予備処理せずに得た固体と反応条件下に液相をなすチタン化合物と反応させる。但し、上記電子供与体を少なくとも一回は使用する。
- (2) 還元能を有しないマグネシウム化合物の液状物と、液状チタン化合物を電子供与体の存在下で反応させて固体状のチタン複合体を析出させる。
- (3) (2)で得られるものに、チタン化合物を反応させる。
- (4) (1)や(2)で得られるものに電子供与体及びチタン化合物を反応させる。

化水素基)で表わされる不飽和ジカルボン酸と置換基を有する又は有しない任意の直鎖脂肪族アルコールとのエステルである。より具体的には、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ n -プロピル、マレイン酸モノ n -ブチル、マレイン酸ジ n -ブチル、マレイン酸ジ n -ヘキシル、マレイン酸ジ n -オクチル、マレイン酸ジ n -デシル、マレイン酸ジ n -クロルブチル、シトラコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、シトラコン酸ジ n -プロピル、シトラコン酸ジ n -ブチル、シトラコン酸モノ n -ブチル、シトラコン酸ジ n -ヘキシル、シトラコン酸ジ n -オクチル、シトラコン酸ジ n -デシル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジ n -プロピル、フマル酸ジ n -ブチル、フマル酸 n -ヘキシル、フマル酸 n -オクチル、エチルマレイン酸ジエチル、エチルマレイン酸ジ n -プロピル、エチルマレイン酸ジ n -ブチル、エチルマレイン酸ジ n -オクチル、ジエチルマレイン酸ブチル、プロピルマレイン酸ジエチル、プロピルマレイン酸ジ

- (5) マグネシウム化合物あるいはマグネシウム化合物と電子供与体の錯化合物を、電子供与体、粉碎助剤等の存在下又は不存在下及びチタン化合物の存在下に粉碎し、電子供与体及び／又は有機アルミニウム化合物やハロゲン含有ケイ素化合物のような反応助剤で予備処理し、又は予備処理せずに得た固体をハロゲン又はハロゲン化合物又は芳香族炭化水素で処理する。但し、上記電子供与体を少なくとも一回は使用する。
- (6) 前記化合物をハロゲン又はハロゲン化合物で処理する。

これら触媒成分の中では、触媒調製において、液状のハロゲン化チタンを使用したものあるいはチタン化合物の作用時又は作用後においてハロゲン化炭化水素を使用したものがとくに好ましい。

本発明のチタン触媒成分(A)に含有されるべき電子供与体は、マレイン酸、フマル酸、置換マレイン酸、置換フマル酸から選ばれる不飽和ジカルボン酸、すなわち式 $\text{HOOOR}_1=\text{OR}_2\text{COOH}$ (R_1 、 R_2 は水素又は置換基を有する又は有しない任意の炭

n -プロピル、プロピルマレイン酸ジ n -ブチル、プロピルマレイン酸ジ n -ヘキシル、プロピルマレイン酸ジ n -オクチル、ブチルマレイン酸ジエチル、ブチルマレイン酸ジ n -プロピル、ブチルマレイン酸ジ n -ブチルなどのエステルを挙げることができる。

これらの中では、マレイン酸及び置換マレイン酸と炭素数2ないし10程度の直鎖アルコールとのジエステルが好ましく、とくにマレイン酸及び炭素数1ないし4のアルキル基置換マレイン酸と炭素数2ないし8の直鎖アルコールとのジエステルが特に好ましい。

チタン触媒成分(A)に含有されるべき電子供与体としてはまた炭素数2ないし5の飽和直鎖ジカルボン酸のエステルから選択することもできる。このような化合物はシユウ酸、マロン酸、コハク酸又はグルタル酸のエステルであつて、例えば、シユウ酸ジメチル、シユウ酸ジエチル、シユウ酸ジ n -プロピル、シユウ酸ジ180-プロピル、シユウ酸ジ n -ブチル、シユウ酸モノ180-ブチル、

シユウ酸ジ100-ブチル、シユウ酸ジn-ヘキシル、シユウ酸ジn-オクチル、シユウ酸ジ100-オクチル、シユウ酸ジ100-デシル、マロン酸ジn-プロピル、マロン酸ジ100-プロピル、マロン酸ジn-ブチル、マロン酸ジ100-ブチル、マロン酸ジtert-ブチル、マロン酸ジn-ヘキシル、マロン酸ジn-オクチル、マロン酸ジ100-オクチル、マロン酸ジ100-デシル、グルタル酸ジメチル、グルタル酸ジエチル、グルタル酸ジn-プロピル、グルタル酸ジ100-プロピル、グルタル酸ジn-ブチル、グルタル酸ジ100-ブチル、グルタル酸ジn-オクチル、グルタル酸ジ100-オクチル、グルタル酸ジデシル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジn-プロピル、コハク酸ジ100-プロピル、コハク酸ジn-ブチル、コハク酸ジ100-ブチル、コハク酸モノ100-ブチル、コハク酸ジn-オクチル、コハク酸ジ100-オクチル、コハク酸ジn-ヘキシル、コハク酸ジn-デシルなどのエステルを例示することができる。これらの中では、前記飽和直鎖ジカルボン

たものであつてもよい。このような還元能を有しないマグネシウム化合物としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアリロキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、n-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムのようなアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩などを例示することができる。また、該マグネシウム化合物は他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の

酸と炭素数3以上のアルコールのエステル、中でも炭素数3ないし5の飽和直鎖ジカルボン酸と炭素数3ないし10のアルコールのジエステルを使用するのが好ましい。

前記エステルは一種又は二種以上含有させることができる。

更に上記エステルをチタン触媒成分(A)に含有させるに際し、必ずしも出発原料として、これらを使用する必要はなく、チタン触媒成分(A)の調製過程でこれら化合物に変化する化合物を用いて該調製段階でこれら化合物に変換させてもよい。

又、上記化合物は、他の化合物、例えばアルミニウム化合物、リン化合物、アミン化合物などとの付加化合物の形で使用することもできる。

本発明において、前記(A)固体チタン触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物は、還元能を有しないマグネシウム化合物、すなわちマグネシウム-炭素結合やマグネシウム-水素結合を有しないマグネシウム化合物が好ましく、これらは還元能を有するマグネシウム化合物から誘導され

金属化合物との混合物であつてもよい。さらにこれらの化合物の2種以上の混合物であつてもよい。これらの中でとくに好ましいマグネシウム化合物は、ハロゲン含有マグネシウム化合物、とりわけ塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムである。

本発明において、固体チタン触媒成分(A)の調製に用いられる(II)チタン化合物としては種々あるが、通常 $Ti(OR)_gX_{4-g}$ (Rは炭化水素基、Xはハロゲン、 $0 \leq g \leq 4$)で示される4価のチタン化合物が好適である。より具体的には、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン； $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OO_2H_5)_4$ 、 $Ti(O_2n-0_4H_9)_4$ 、 $Ti(OO_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(O_2n-0_4H_9)Br_3$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $Ti(OCH_3)_3OH$ 、 $Ti(OO_2H_5)_3OH$ 、 $Ti(O_2n-0_4H_9)_3OH$ 、 $Ti(OO_2H_5)_3Br$ などのモノ

ハロゲン化トリアルコキシチタン； $Ti(OR^1)_4$ 、 $Ti(OOR^2)_4$ 、 $Ti(OR^1)_3(OR^2)$ などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。これらの中で好ましいものはハロゲン含有チタン化合物、とくにテトラハロゲン化チタンであり、とくに好ましいのは四塩化チタンである。

これらチタン化合物は単体で用いてもよい、混合物の形で用いてもよい。あるいは炭化水素やハロゲン化炭化水素などに希釈して用いてもよい。

チタン触媒成分(A)の調製において、チタン化合物、マグネシウム化合物及び担持すべき電子供与体、さらに必要に応じて使用されることのある他の電子供与体、例えばアルコール、フェノール、モノカルボン酸エステルなど、ケイ素化合物、アルミニウム化合物などの使用量は、調製方法によつて異なり一概に規定できないが、例えばマグネシウム化合物1モル当り、担持すべき電子供与体0.05ないし5モル、チタン化合物0.05ないし1000モル程度の割合とすることができる。

本発明においては、以上のようにして得られる



(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。 m は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である。)、一般式



(ここで R^1 は前記と同じ。 X はハロゲン、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。)、一般式



(ここで R^1 は前記と同じ。 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)、一般式

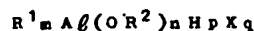


(ここで R^1 および R^2 は前記と同じ。 X はハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m+n+q=3$ である)で表わされるものなどを例示できる。

(I)に属するアルミニウム化合物において、より具体的にはトリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリイソプレニルアルミニウムのようなトリアルケニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、エチルア

ルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、 $R^1_{2.5} Al(OR^2)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化さ

上記(B)成分としては、(i)少なくとも分子内に1個の $Al-C$ 炭素結合を有する有機アルミニウム化合物、例えば一般式



(ここで R^1 および R^2 は炭素原子、通常1ないし15個、好ましくは1ないし4個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なつてもよい。 X はハロゲン、 m は $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であつて、しかも $m+n+p+q=3$ である)で表わされる有機アルミニウム化合物、

(ii)一般式



(ここで M^1 はLi、Na、Kであり、 R^1 は前記と同じ)で表わされる第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げるができる。

前記の(I)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。一般式

ルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、 $R^1_{2.5} Al(OR^2)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化さ

れたアルキルアルミニウム、エチルアルミニウム、エトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムである。

前記(II)に属する化合物としては、 $\text{LiAl}(\text{O}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{O}_2\text{H}_{15})_4$ などを例示できる。

また(I)に類似する化合物として酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であつてもよい。このような化合物として、例えば $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OAl}(\text{O}_2\text{H}_5)_2)_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Al}(\text{OAl}(\text{O}_4\text{H}_9)_2)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OAl}(\text{O}_2\text{H}_5)_2)_2$ などを例示できる。

これらの中では、とくにトリアルキルアルミニウムや上記した2以上のアルミニウムが結合したアルキルアルミニウムの使用が好ましい。

本発明において用いられる Si-O-O 又は Si-N-O 結合を有する有機ケイ素化合物触媒成分(0)は、例えばアルコキシシラン、アリーロキシシラ

ン(aryloxy silane)などである。このような例として、式 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-n}$ (式中、 $0 \leq n \leq 3$ 、 R は炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基など、又はハロゲン、 R^1 は炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシアルキル基など、但し n 個の R 、 $(4-n)$ 個の OR^1 基は同一でも異つていてもよい。)で表わされるケイ素化合物を挙げることができる。又、他の例としては OR^1 基を有するシロキサン類、カルボン酸のシリルエステルなどを挙げるができる。又、他の例として、2個以上のケイ素原子が酸素又は窒素原子を介して互に結合されているような化合物を挙げるができる。以上の有機ケイ素化合物は、 Si-O-O 結合を有しない化合物と O-C 結合を有する化合物を予め反応させておき、あるいは重合の場で反応させ、 Si-O-O 結合を有する化合物に変換させて用いてもよい。このような例として、例えば Si-O-O 結合を有しないハロゲン含有

シラン化合物又はシリコンハイドライドと、アルコキシ基含有アルミニウム化合物、アルコキシ基含有マグネシウム化合物、その他金属アルコラート、アルコール、ギ酸エステル、エチレンオキシド等との併用を例示することができる。有機ケイ素化合物はまた他の金属(例えばアルミニウム、スズなど)を含有するものであつてもよい。

より具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 γ -クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシ

シラン、ビニルトリブトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン、フェニルジエトキシジエチルアミノシランなどを例示することができる。これらの中でとくに好ましいのは、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ケイ酸エチル、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルメトキシシラン等の前記式 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-n}$ で示されるものである。

(0)成分は、他の化合物と付加化合物のような形にして用いることもできる。

重合に用いるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどであり、これらは単独重合

のみならず、共重合を行うことができる。共重合に際しては、共役ジエンや非共役ジエンのような多不飽和化合物を共重合成分に選ぶことができる。

重合は、液相、気相の何れの相においても行うことができる。液相重合を行う場合は、ヘキサン、ヘプタン、灯油のような不活性溶媒を反応媒体としてもよいが、オレフィンそれ自身を反応媒体とすることもできる。触媒の使用量は、反応容積1ℓ当り、(A)成分をチタン原子に換算して約0.0001ないし約1.0ミリモル、(B)成分を(A)成分中のチタン原子1モルに対し、(B)成分中の金属原子が約1ないし約2000モル、好ましくは約5ないし約500モルとなるように、また(C)成分を、(B)成分中の金属原子1モル当り、(C)成分中のSi原子が約0.001ないし約10モル、好ましくは約0.01ないし約2モル、とくに好ましくは約0.05ないし約1モルとなるようにするのが好ましい。

これらの各触媒成分(A)(B)(C)は重合時に三者を接触させても良いし、又重合前に接触させても良い。この重合前の接触に当つては、任意の二者の

少なからず低下する傾向にあつたが、本発明を採用すれば、この傾向を低減させることも可能である。さらに高活性であることに関連して、単位固体触媒成分当りの重合体収量が、同一の立体規則性指数の重合体を得る水準において従来提案のものより優れているので、重合体中の触媒残渣、とくにハロゲン含有量を低減させることができ、触媒除去操作の省略が可能であることは勿論のこと、成形に際し金型の発錆傾向を顕著に抑えることができる。

又従来の触媒系に比べ少ない水素等の分子量調節剤にて重合体のメルトインデックスを変える事ができるばかりでなく、驚くべき事に、この水素等の分子量調節剤の添加量を増やす事により、触媒系の活性がむしろ向上する傾向を示すという特長をもつ。これは従来触媒系にはなかつたことであり、従来触媒系では高メルトインデックス重合体を得ようとした場合、水素等分子量調節剤添加量を増やす事により、オレフィンモノマーの分圧が低下し、その結果、重合系の活性が必然的に低

みを自由に選択して接触させても良いし、又各成分の一部を二者ないしは三者接触させてもよい。又更に重合前の各成分の接触は、不活性ガス雰囲気下であつても良いし、オレフィン雰囲気下であつても良い。

オレフィンの重合温度は、好ましくは約20ないし約200℃、一層好ましくは約50ないし約180℃程度、圧力は常圧ないし約100kg/cm²、好ましくは約2ないし約50kg/cm²程度の加圧条件下で行うのが好ましい。重合は、回分式、半連続式、連続式の何れの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

本発明においては、とくに炭素数3以上のα-オレフィンの立体規則性重合に適用した場合に、立体規則性指数の高い重合体を高触媒効率で製造することができる。また、従来提案の同様な固体触媒成分を用いたオレフィン重合においては、多くの場合、水素の使用によつてメルトインデックスの大きい重合体を得ようとするとき立体規則性が

下してしまつた訳であるが、本発明による触媒系ではこれ等の問題をも全く引き起こさず、むしろ活性は向上する方向となる。

又、従来触媒系では重合時間の経過に伴ない活性の低下が生じるが、本触媒系では、ほとんどそれも認められない為、例えば多段連続重合での使用において重合体製造量の大幅なアップにつながる。

又、本触媒系は高温度においても非常に安定な為、例えばプロピレンの重合を90℃で行なつても立体規則性の低下はあまり認められない。

次に実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

(触媒成分(A)の調製)

無水塩化マグネシウム20g、マレイン酸ジnブチル6.9ml、四塩化チタン3.3mlおよび粉碎助剤としてシリコン油(信越化学社製TSS-451、2000)を窒素雰囲気中直径15mmのステンレス鋼(SUS-32)製ボール2.8kgを収容した内容積800

ml、内直径100mmのステンレス鋼(SUS-32)製ボールミル容器に装入し、衝撃の加速度70で24時間接触させる。得られた共粉砕物15gを1,2-ジクロロエタン150ml中に懸濁させ、80℃で2時間攪拌下に接触した後、固体部を濾過によつて採取し、洗液中に遊離の1,2-ジクロロエタンが検出されなくなるまで精製ヘキサンで充分洗浄後乾燥し、触媒成分(A)を得る。該成分は原子換算でチタン1.9重量%、塩素58.0重量%、マグネシウム21.0重量%であり、また、その比表面積は $218\text{m}^2/\text{g}$ であつた。

〔プロピレン重合〕

内容積2ℓのオートクレーブに精製ヘキサン750mlを装入し、室温プロピレン雰囲気下トリエチルアルミニウム0.75mmol、ジフェニルジメトキシシラン0.075mmol及び前記触媒成分(A)をチタン原子換算で0.015mmol装入した。水素200mlを導入した後70℃に昇温し、2時間重合を行つた。重合中の圧力は $7\text{kg}/\text{cm}^2\text{g}$ に保つた。重合終了後、生成重合体を含むスラリーを濾過し、

え、更に重合時間を2時間から4時間に変えた以外は実施例1に示した方法に従いプロピレンの重合を行なつた。結果を表1に示した。

実施例 10

〔触媒成分(A)の調製〕

無水塩化マグネシウム20g、マレイン酸ジn-ブチル6.9mlおよび粉砕助剤としてシリコン油(信越化学社製TSS-451、2000)を窒素雰囲気中直径15mmのステンレス鋼(SUS-32)製ボール2.8kgを収容した内容積800ml、内直径100mmのステンレス鋼(SUS-32)製ボールミル容器に装入し、衝撃の加速度70で24時間接触させる。得られた共粉砕物15gを四塩化チタン150ml中に懸濁させ、110℃で2時間攪拌下に接触した後、固体部を濾過によつて採取し、洗液中に遊離の四塩化チタンが検出されなくなるまで精製ヘキサンで充分洗浄後乾燥し、触媒成分(A)を得る。該成分は原子換算でチタン2.4重量%、塩素62.0重量%、マグネシウム20.0重量%であり、また、その比表面積は $192\text{m}^2/\text{g}$ であつた。

持照58-138708(8)
白色粉末状重合体と液相部に分離した。乾燥後の白色粉末状重合体の収量は190gであり、沸とうn-ヘプタンによる抽出残率は96.7%、MIは11、その見掛け密度は $0.36\text{g}/\text{ml}$ であつた。一方、液相部の濃縮により溶媒可溶性重合体3.3gを得た。したがつて活性は $12900\text{g-PP}/\text{mmol-Ti}$ であり、トータルIIは95.1%であつた。

実施例 2、3、4、5、6、7、8、9

〔触媒成分(A)の調製〕

実施例1において、マレイン酸ジn-ブチル6.9mlを表1に示す化合物及び量に変えた以外は実施例1に示した方法に従い触媒成分(A)を調製した。該触媒成分の組成及び比表面積を表1に示した。

〔プロピレン重合〕

実施例1において、トリエチルアルミニウム0.75mmol及びジフェニルジメトキシシラン0.075mmolをそれぞれトリエチルアルミニウム2.5mmol及びジフェニルジメトキシシラン0.25mmolに変

面積は $192\text{m}^2/\text{g}$ であつた。

〔プロピレン重合〕

実施例2と同様な方法によりプロピレン重合を行なつた。結果を表1に示した。

実施例 11

〔触媒成分(A)の調製〕

内容積2ℓの高速攪拌装置(特殊機化工業製)を十分 N_2 置換したのち、精製灯油700ml、市販MgO 210g 、エタノール24.2gおよび商品名エマゾール320(花王アトラス社製、ソルビタンジステアレート)3gを入れ、系を攪拌下に昇温し、120℃にて800rpmで30分攪拌した。高速攪拌下、内径5mmのテフロン製チューブを用いて、あらかじめ-10℃に冷却された精製灯油1ℓを強り込んである2ℓガラスフラスコ(攪拌機付)に移液した。生成固体を濾過により採取し、ヘキサンで充分洗浄したのち担体を得た。

該担体7.5gを室温で150mlの四塩化チタン中に懸濁させた後120℃に攪拌下昇温した。昇温

途中80℃でコハク酸ジ n-ブチル 1.5ml を添加した。120℃ 2時間の攪拌混合の後、固体部を濾過により採取し、再び150ml の四塩化チタンに懸濁させ、再度120℃ 2時間の攪拌混合を行なった。更に該反応物より反応固体物を濾過にて採取し、十分な量の精製ヘキサンにて洗浄する事により、固体触媒成分(A)を得た。該成分は原子換算でチタン 2.0重量%、塩素 66.0重量%、マグネシウム 21.0重量%であり、またその比表面積は240m²/gであつた。

(プロピレン重合)

実施例2と同様な方法によりプロピレン重合を行なった。結果を表1に示した。

実施例 12

(触媒成分(A)の調製)

実施例11において、コハク酸ジ n-ブチルをコハク酸ジ iso-ブチルに変えた以外は実施例11と同様な方法で触媒成分(A)を調製した。該触媒成分の組成及び比表面積を表1に示した。

(プロピレン重合)

実施例2と同様な方法によりプロピレン重合を行なった。結果を表1に示した。

表 1

実施例	固 体 触 媒 成 分				重 合 結 果							
	エ ス テ ル	エステル Mg(モル比)	組 成 (wt%)			比表面積 (m^2/g)	パウダー 収量 (g)	ヘキサン可溶 重合体量 (g)	沸騰ヘプタ ン非抽出率 (%)	活 性 ($\frac{g-PP}{mmol Ti}$)	全重合体 の II (%)	M I
			Ti	Cl	Mg							
1	マレイン酸ジ n プチル	1/7	1.9	58	21	218	190.0	3.3	96.7	12900	95.1	11
2	マレイン酸ジ n プロピル	1/7	2.3	60	20	231	229.4	2.9	95.8	15500	94.6	8.3
3	n プチルマレイン酸ジ n プロピル	1/7	2.3	59	20	252	268.5	5.1	95.9	18200	94.1	9.4
4	エチルマレイン酸ジ n プチル	1/7	2.2	59	20	233	246.3	3.2	96.0	16600	94.8	3.9
5	シトラコン酸ジエチル	1/7	2.0	60	19	250	133.5	3.0	95.4	9100	93.3	5.4
6	iso プロピルマレイン酸ジエチル	1/7	2.3	60	20	239	241.7	4.6	95.7	16400	93.9	8.9
7	マロン酸ジ n プチル	1/7	2.9	66	19	273	208.8	6.1	95.9	14300	93.2	13
8	マロン酸ジ n プロピル	1/7	2.3	63	19	205	182.4	6.0	95.5	12600	92.5	5.4
9	コハク酸ジ n プチル	1/7	2.1	58	18	271	147.9	4.9	95.4	10200	92.3	9.3
10	マレイン酸ジ n プチル	1/7	2.4	62	20	192	214.5	4.1	95.5	14600	93.7	8.9
11	コハク酸ジ n プチル	1/7	2.0	66	21	240	124.5	2.4	95.8	8500	94.0	10
12	コハク酸ジ iso プチル	1/7	2.3	65	20	187	118.5	3.5	95.7	8100	93.0	13

実施例 13、14、15、16、17、18、19

実施例 1 に記載の固体触媒成分(A)を用い、重合時に添加するトリエチルアルミニウム 0.75 mmol を 2.51 mmol に、又ジフェニルジメトキシシラン 0.075 mmol をフェニルトリエトキシシラン 0.25 mmol、ビニルトリメトキシシラン 0.30 mmol、メチルトリメトキシシラン 0.45 mmol、テトラエトキシシラン 0.30 mmol、エチルトリエトキシシラン 0.25 mmol、ビニルトリエトキシシラン 0.25 mmol、メチルフェニルジメトキシシラン 0.25 mmol に更に重合時間 2 時間を 4 時間に変えた以外は実施例 1 と同様にしてプロピレン重合を行なった。重合結果を表 2 に示した。



表 2

実施例	有機 Si 化合物 (0)	活 性	全重合体における II%	MI
		g-PP/mol-Ti		
13	フェニルトリエトキシシラン	17600	95.1	8.4
14	ビニルトリメトキシシラン	15300	94.4	25
15	メチルトリメトキシシラン	16400	93.3	13
16	テトラエトキシシラン	16400	93.5	62
17	エチルトリエトキシシラン	15900	94.5	25
18	ビニルトリエトキシシラン	13100	94.2	29
19	メチルフェニルジメトキシシラン	18300	95.1	5.8

実施例 20、21、22

実施例 1 に記載の固体触媒成分(A)を用い、重合時添加する水素量を 400ml、800ml、1600 ml に変えた以外は実施例 13 と同様にしてプロピレン重合を行なった。重合結果は表 3 に示した。



表 3

実施例	水素添加量 ml	活 性 g-PP/mmol-Ti	全重合体にお ける II%	MI
13	200	17600	95.1	8.4
20	400	20500	95.0	18
21	800	22200	94.1	91
22	1600	20600	92.9	320